

säure erst bei einer Temperatur von  $170^{\circ}$  anfängt und, dass sie bei der Temperatur von  $265^{\circ}$  so lebhaft wird, dass die Temperatur der Dämpfe um  $14^{\circ}$  steigt, was demnach mit dem oben Entwickelten gut überein stimmt. Wenn aber Hr. Berthelot aus der Steigerung der Temperatur um  $14^{\circ}$  eine sehr bedeutende Wärmeentwicklung der Zersetzung ableitet, um dadurch seine um etwa  $36000^{\circ}$  unrichtigen Zahlen zu erklären, dann ist es ein Irrthum. Denn einer Temperatur von  $14^{\circ}$  entspricht nur  $228^{\circ}$ , indem die Summe der Melekülenwärme der Gase nur  $16^{\circ},3$  beträgt.

Es ist nach dem Entwickelten wohl evident, dass das thermische Verhalten der Ameisensäure keine Anomalien darbietet; dass die Bildung der Säure aus Kohlenoxyd und Wasser, ebenso wie aus Wasserstoff und Kohlensäure, selbst ohne Mitwirkung von Natronhydrat, von einer Wärmeentwicklung begleitet sein wird; dass die Zersetzungserscheinungen ebenfalls keine Anomalie darbieten und dass die von Hrn. Berthelot berechneten Zahlenwerthe durchaus falsch sind.

Universitäts-Laboratorium zu Kopenhagen, Novbr. 1872.

## 258. C. Bischoff: Zur Kenntniss der Chlorderivate des Acetons.

(Nachträgliche Bemerkung; vorgetr. vom Verfasser.)

Seit dem Erscheinen der vor Kurzem von mir über Chlorderivate des Acetons\*) veröffentlichten Arbeit\*\*) hat mich Hr. Prof. Hofmann, veranlasst durch eine briefliche Mittheilung des Hrn. Prof. Kolbe, auf zwei vorläufige Notizen aufmerksam gemacht, die beim Nachschlagen der Literatur meiner Beachtung leider entgangen sind. Es sind dies die Notizen der Herren L. Glutz und E. Fischer über Chlor- und Cyanacetone\*\*\*), denen zum Theil die gleichen Ideen, wie meiner Arbeit zu Grunde liegen und die somit eine Einschränkung des Feldes meiner weiteren Versuche erfordern. Die genannten Herren haben in der That beobachtet, dass die Siedepunkte des Mono- und Dichloracetons fast genau zusammenfallen. Beide Produkte sieden nämlich bei  $119^{\circ}$ — $120^{\circ}$ , und ersteres bildet sich in unvollständig

\*) In meiner Arbeit hat sich Seite 864, Zeile 2<sup>e</sup> ein Druckfehler eingeschlichen: „das dann bis  $120^{\circ}$  übergehende“, muss heißen: „das dann bis  $130^{\circ}$  übergehende“.

\*\*) Diese Berichte V, 863.

\*\*\*) Journ. f. pr. Ch. N. F. I, 111. IV, 52.

chlorirtem, letzteres in heiss gesättigtem Aceton. Und zwar betrifft dies gerade das Dichloraceton  $\text{CHCl}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ , während das symmetrische Dichloraceton  $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ , das die HH. Glutz und Fischer aus dem Oxydationsgemisch des Dichlorhydrins isolirten, bei  $170^\circ$  —  $171^\circ$  siedet. Damit würde also die Ausgleichung fallen, die ich über die Anomalie der Siedepunkte vermuthungsweise ausgesprochen habe und in der That eine wirkliche Anomalie vorliegen.

Was nun die Einführbarkeit des Cyans betrifft, so hat Glutz das Monocyanaceton durch Cyankalium aus dem Monochloraceton direct erhalten. Dichloraceton dagegen gestattet eine Substitution des Chlors durch Cyan unter den gleichen Bedingungen nicht; es bildet vielmehr chlorirte Substitutionsprodukte des von F. Urech erhaltenen Diacetoncyanhydrins\*), indem 2 Mol. Dichloraceton durch 1 Mol. Blausäure verkettet werden, welche letztere bei Gegenwart von Wasser aus dem Cyankalium unter Alkalibildung entstanden sein muss. Diese Tetrachlordiacetoncyanhydrine lassen nun durch Spaltung mit Säuren zweifach chlorirte Acetonsäuren erwarten. Es ist dies der Punkt, in welchem jene Notiz und meine Versuche sich berühren. Die bekannte Reaction, die Blausäure direct zu Aldehyd zu addiren, versuchte ich auch auf Chloracetone anzuwenden, wie dies für chlorirte Aldehyde\*\*) bereits geschehen war. Während die Herren Glutz und Fischer mit Cyankalium operirten und dadurch zu den complicirteren Diacetoncyanhydrinen kamen, deren Spaltung gechlorte Acetonsäuren erwarten liess, unternahm ich die Anlagerung und Umwandlung der Blausäure direct, addirte also einfach 1 Mol. Ameisensäure zu dem gechlorten Aceton. Auch die weitere Cyaneinführung in die erhaltenen Säuren lag in meiner Absicht, wie dies bei der Monochloracetonsäure bereits geschehen ist; und die Dichloracetonsäure, von der auch ich zu einer Synthese der Citronensäure zu gelangen hoffte, bot deshalb besonderes Interesse dar. Diese letztere Idee haben die Herren Glutz und Fischer am Schluss ihrer Notiz ebenfalls ausgesprochen, und so will ich es denn wünschen, dass sie auf ihrem Wege zur Verwirklichung derselben gelangen mögen. Um daher fernerhin Berührungen der Untersuchungen nach dieser Richtung zu vermeiden, gedenke ich das Studium der Monochloracetonsäure weiter zu verfolgen, da dies nicht mit dem von Glutz und Fischer Mitgetheilten collidirt. Besonders jedoch werde ich die Chlorderivate aus Mischungen von Aceton und Holzgeist nach Bouis' Arbeiten untersuchen, unter welchen letzteren ich bereits einige Produkte isolirt habe, über deren Natur ich sobald wie möglich Rechenschaft ablegen werde.

\*) Diese Berichte IV, 527.

\*\*) Diese Berichte V, 208.